

526,442

10/526442

Recht PCT/PTO 02 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/022505 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/622,  
B01D 71/02, G01N 27/00, D01F 9/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2002/003237

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. September 2002 (03.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER, Ralph  
[DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE).  
BINKLE, Olaf [DE/DE]; Blieskasteler Strasse 20, 66459  
Kirkel (DE).(74) Anwalt: KOHLER SCHMID + PARTNER PATEN-  
TANWÄLTE GBR; Ruppmannstrasse 27, 70565 Stuttgart  
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COLLOIDAL SYSTEM WITH CERAMIC NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: KOLLOIDALES SYSTEM KERAMISCHER NANOPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a colloidal system with ceramic nanoparticles in a dispersion medium, characterised in that the nanoparticles dispersed in the dispersion medium are distributed with 90 % and more by proportion as unimodal nanoparticles of the same particle size. The particle size scatter decays from 50 %, for nanoparticles of 1 nm, to 10 % for nanoparticles of 100 nm. The atoms and/or ions on the surface of the nanoparticles are sufficiently saturated with regard to valence by a surface modifier, dependent on the concentration of the nanoparticles in the dispersion medium, such that an energetic equilibrium for the nanoparticle in the dispersion medium occurs. Said colloidal system is characterised by a good stability and maintains a balance for the unimodal/monomodal nanoparticles homogeneously distributed in the dispersion medium.

(57) Zusammenfassung: Ein kolloidales System keramischer Nanopartikel in einem Dispersionsmedium zeichnet sich dadurch aus, dass die im Dispersionsmedium dispergierten Nanopartikel mit 90 % und mehr Anteilen im Dispersionsmedium als unimodale Nanopartikel gleicher Teilchengrösse verteilt sind, wobei sich die Teilchengrossen-Streubreite von 50 %, bezogen auf Nanopartikel von 1 nm, auf 10 % bei Nanopartikel von 100 nm abnimmt und wobei die in der Oberfläche der Nanopartikel befindlichen Atome und/oder Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Nanopartikel im Dispersionsmedium valenzmässig so weit mittels eines Oberflächenmodifikators abgesättigt sind, dass ein energetisches Gleichgewicht der Nanopartikel im Dispersionsmedium vorliegt. Das vorgestellte kolloidale System zeichnet sich durch eine grosse Stabilität aus und hält die unimodalen-/monomodalen Nanopartikel homogen verteilt im Dispersionsmedium in der Schwebe.

WO 2004/022505 A1

5

### **Kolloidales System keramischer Nanopartikel**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kolloidales System mit anorganischen, oxidischen Nanopartikel in einem Dispersionsmedium sowie dessen Verwendung für die Herstellung keramischer Bauteile oder zur Verwendung für die Veredelung bestehender oder neu zu schaffender Stoffsysteme.

Keramische Filtrationsmembranen haben sich beispielsweise aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften gegenüber Membranen aus polymeren, organischen Materialien in vielen Anwendungsbereichen durchgesetzt. Sie sind diesen vor allem in Prozessen überlegen, in denen eine hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit erforderlich ist. Die Möglichkeit, sie mit Hilfe von Dampf zu sterilisieren prädestiniert sie für Anwendungen im Lebensmittel- und Medizinbereich. Die Durchflussleistung keramischer Membranen liegt bis zu 1000 mal höher als die organischer Membranen und wird aufgrund der anorganischen Natur des Membranmaterials nur wenig durch Foulingprozesse beeinflusst. Oftmals eröffnen die Eigenschaften der keramischen Membranen erst neue Anwendungsgebiete unter den extremen Bedingungen, die in vielen industriellen Bereichen vorzufinden sind.

Filtrationsvorgänge werden in die drei Bereiche Mikro-, Ultra- und Nanofiltration unterteilt. Mikrofiltrationsmembranen weisen hierbei Porengrößen in einem Bereich größer 500 nm auf. Die Ultrafiltration nutzt Membranen mit Porengrößen von ca. 2 nm bis 500 nm. Unterhalb dieser Porengröße liegt der Bereich der

5 Nanofiltration, die somit den Übergang zwischen Ultrafiltration und umgekehrter Osmose darstellt. Der Cut-off-Wert, der das Molekulargewicht neutraler Moleküle angibt, die zu 90% von der Membran zurückgehalten werden, liegt für Nanofiltrationsmembranen bei Werten kleiner 1000 D. Sie eignen sich somit für die Anreicherung oder die Separation von Ionen oder organischer Substanzen

10 und sind bei der Gastrennung einsetzbar.

Die bei der Nanofiltration benötigten Drücke sind aufgrund der geringen Porengrößen sehr hoch und liegen in einem Bereich zwischen 1 und 4 MPa. Keramische Membranen verfügen aufgrund ihrer höheren Festigkeit über eine

15 weitaus höhere Druckbeständigkeit als Polymermembranen, so dass es nicht zu einer Verdichtung der Membran und nur zu einem weit geringeren Abrieb durch abrasive Bestandteile im Filtrat kommt. Sie bieten somit entscheidende Vorteile für den Einsatz im Bereich der Nanofiltration.

20 Zur Herstellung keramischer Nanofiltrationsmembranen werden in den meisten Fällen kolloide Sole eingesetzt, die über einen Sol-Gel-Prozess gewonnen werden können. Ausgangsmaterialien für die Synthese der Kolloide können hierbei sowohl Salze als auch Metallalkoxide sein. Da über die Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen die Struktur der Sole in einem breiten Rahmen

25 beeinflusst werden kann, ist auf diesem Wege eine sehr gute Kontrolle der späteren Porengrößen und Porengrößenverteilungen möglich. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der kolloidalen Ausgangssysteme für die Herstellung der Membranschicht ist die kontrollierte Fällung von Nanopartikel aus ihren Salzen.

Sehr oft dient eine Ultrafiltrationsmembran als Trägerschicht für die eigentliche nanoporöse Trennschicht und wird mittels eines Gieß- oder Tauchprozesses mit dem kolloidalen System beschichtet. Durch die feine Verteilung der Precursorsubstanzen und somit der die keramische Schicht aufbauenden Metallionen ist die Herstellung einer nanoporösen Gefügestruktur möglich. Die Trägerschicht verleiht der Membran die nötige mechanische Festigkeit und Druckstabilität. Durch Trocknung und/oder Kalzinierung der Beschichtung wird diese in eine nanoporöse, keramische Schicht überführt.

- 10 Dispersionen aus kristallinen Nanopartikel erweisen sich gegenüber solchen aus amorphen Verbindungen als wesentlich besser geeignet für die Herstellung der keramischen Membranen für den Nanofiltrationsbereich. Werden amorphe Ausgangssysteme eingesetzt, so kommt es beim Sintern der grünen Membranschicht aufgrund des Kristallisationsprozesses sehr oft zu Spannungsrissen, die sich in den feinen Gefügestrukturen einer Nanofiltrationsmembran besonders bemerkbar machen. Schichten aus bereits kristallinen Partikeln kristallisieren nicht nach und zeigen somit auch deutlich weniger Neigung zu reißen. Des Weiteren können Schichten aus bereits kristallisierten Partikel üblicherweise bei tieferen Temperaturen verfestigt werden, womit wiederum, die Kräfte, die im Innern der Keramik auftreten, minimiert werden.

Die Trennleistung einer selektiven Membranschicht wird im Wesentlichen von der Größe ihrer Poren und der Homogenität der Porengrößenverteilung bestimmt. Diese hängen direkt von der Größe der keramischen Partikel, die zur Herstellung der Membran eingesetzt wurden, ab; da die Porosität der Keramik durch die Größe der Lücken zwischen den einzelnen Körnern bestimmt wird. Die größten Poren bestimmen jeweils den Cut-off-Wert einer Membran. Fehler im Gefüge in keramischen Membranen führen zu Inhomogenitäten in der Porengrößenverteilung und bewirken somit eine Verschlechterung der Trennleistung. Derartige Fehler können verschiedenste Ursachen haben. Sie entstehen beispielsweise durch Einschlüsse, gröbere Partikel in den keramischen Dispersionen, die für die

Membranproduktion eingesetzt werden, oder durch Agglomerate der die Membranschicht aufbauenden keramischen Nanopartikel.

Derartige Fehler können nach Herstellung der Membran nicht wieder beseitigt  
5 werden.

Versuche zur Herstellung von Dispersionen mit stabil verteilten Nanopartikel < 40 nm scheiterten bisher an der hohen Agglomerationsneigung der nanoskaligen Partikel. Die Synthese von Nanopartikel, mit Größen unter 40 nm ist  
10 oftmals nicht das Problem, eher, dass die Systeme der Nanopartikel instabil sind und sich die Partikel unvermeidlich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern, deren Teilchengröße dann bis zu mehreren Mikrometern reicht. Derartige Agglomerationen sind irreversibel. Die Partikel lassen sich auch durch Einbringen hoher Scherkräfte in das System nicht wieder trennen.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer agglomeratfreien, keramischen Nanopartikeldispersion, die homogene und gleichmäßige Verteilungen der Nanopartikel in zu erstellenden oder zu ergänzenden Stoffsystemen ermöglicht.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass 90 % oder mehr als 90 % der im Dispersionsmedium verteilten Nanopartikel eine übereinstimmende Teilchengröße aufweisen, wobei die Teilchengröße-Streubreite von 50 %, bezogen auf Nanopartikel von 1 nm, auf 10 % bei Nanopartikel von 100 nm  
25 abnimmt, und dass die in der Oberfläche der Nanopartikel befindlichen Atome und/oder Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Nanopartikel im Dispersionsmedium valenzmäßig so weit mittels eines Oberflächenmodifikators abgesättigt sind, dass ein energetisches Gleichgewicht der Nanopartikel im Dispersionsmedium vorliegt.

30

Das erfindungsgemäße kolloidale System hat damit den besonderen Vorteil, dass nicht nur im Wesentlichen Nanopartikel im Dispersionsmedium auf Primärteilchengröße dispergiert sind, die die gleiche Teilchengröße aufweisen, sondern sie sind auch derart ausgelegt, dass sie ein stabiles kolloidales System bilden, in dem die Nanopartikel über einen längeren Zeitraum homogen verteilt sind. Mit einem derartigen erfindungsgemäßen kolloidalen System, in dem die Nanopartikel unimodal/monomodal verteilt sind, lassen sich Stoffsysteme erstellen und/oder ergänzen, die in einem sehr hohen Maße gleichförmig sind und keine Störstellen einer Art aufweisen, die das mit den erfindungsgemäßen Nanopartikel erstellte oder ergänzte System schwächen bzw. in einem einengenden Bereich frühzeitig limitieren. Die Nanopartikel werden im Dispersionsmedium soweit mittels eines Oberflächenmodifikators abgesättigt, dass sie sich gegenseitig im Dispersionsmedium dauerhaft in Schwebe halten (energetisches Gleichgewicht) und dass ein Anwachsen (Agglomeration) der Nanopartikel im Dispersionsmedium verhindert wird. Darüber hinaus werden lokale Konzentrationsverdichtungen unterbunden. Die Partikeloberfläche der erfindungsgemäß dispergierten Nanopartikel erhält einen gezielten Schutz, der die Herstellung vieler neuartiger kolloidaler Systeme ermöglicht, die zum Beispiel bei der Membranproduktion für Filter gleichmäßig verteilte sehr homogene unimodale/-monomodale Porengrößen unter 2 nm ergeben. Membranfehler durch unkontrollierte Agglomerationen oder zu grobe Partikelanteile werden vermieden.

Die Abnahme der Teilchengröße-Streubreite von 50 % bei Nanopartikel von 1 nm auf 10 % bei Nanopartikel von 100 nm kann nichtlinear oder linear erfolgen.

Die Synthese von Nanopartikel kann ausgehend von festen, flüssigen oder gasförmigen Systemen durchgeführt werden. Die vorliegende Erfindung nutzt für die Partikelsynthese ein nasschemisches Verfahren.

Um nun eine anschließende Agglomeration der Teilchen zu verhindern, werden Oberflächenmodifikatoren verschiedenster Art eingesetzt. Diese Substanzen lagern sich an der Oberfläche der Partikel über Adsorptionsvorgänge oder durch  
5 eine chemische Reaktion an. Je nach Art des Oberflächenmodifikators kommt es hierdurch zu einer elektrostatischen, sterischen oder elektrosterischen Stabilisierung der nanodispersen Systeme. Die Oberflächenenergie der unimodalen Nanopartikel wird in der Regel so stark wie notwendig über einen oder mehrere Oberflächenmodifikatoren kontrolliert erniedrigt, dass die Nanopartikel  
10 auf Primärteilchengröße im Dispersionsmedium homogen verteilt dauerhaft erhalten bleiben.

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Systems aus anorganischen, oxidischen Partikeln werden bevorzugt nachfolgende Oberflächenmodifikatoren  
15 eingesetzt:

Anorganische Säuren (z.B. HCl),  $\beta$ -Diketon, Isocyanat, Organische Säuren (z.B.  $C_2H_4O_2$ ), Säurechloride, Säureester, Silane, Polyoxycarbonsäuren.

20 Die genannten Oberflächenmodifikatoren können jeweils allein in unterschiedlichsten Konzentrationen oder gemeinsam mit anderen Oberflächenmodifikatoren in unterschiedlichsten Anteilen eingesetzt werden.

Aufgrund dieser Oberflächenmodifikatoren ist sogar eine Trocknung der Nanopartikel agglomeratfrei möglich. Die nanoskaligen Oxide können anschließend in  
25 einem geeigneten Dispersionsmedium bis auf ihre Primärteilchengröße redispersiert werden. Je nach Art der Nanopartikel sind hierbei bereits ohne Einsatz weiterer Verfahren Gehalte von bis zu 70 Gew.-% erreichbar.

30 Die Stabilisierung anderer Nanopartikel oder die Herstellung von Dispersionen mit einem höheren Gehalt an nanoskaligen Teilchen kann durch Einsatz

verschiedener Apparaturen, die eine hohe Scherenergie in die Systeme einbringen, erreicht werden. Eine solche Scherkraft reicht zwar nicht aus, um bereits agglomerierte Teilchen wieder zu trennen, sie kann aber bei Partikeln, die auf Primärteilchengröße dispergiert vorliegen, eine Agglomeration während der  
5 Aufarbeitung vermeiden.

Geeignete Apparaturen zum Einbringen einer derartigen Scherenergie sind :  
Neben dem Dreiwalzenstuhl, Knetter, Mörsermühlen und/oder Doppelschneckenextruder.

10

In Weiterbildung des kolloidalen Systems werden als Dispersionsmedium  $H_2O$ , Alkohol, Tetrahydrofuran und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder verdünnte Laugen und/oder verdünnte Säuren und/oder Kohlenwasserstoffe und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Das Dispersionsmedium  
15 kann auch aus Mischungen unterschiedlichster Mischungsverhältnisse der genannten Dispersionsmedien bestehen. Die genannten Dispersionsmedien können die unimodalen Nanopartikel stabil und homogen im Dispersionsmedium halten, so dass hochwertigste Weiterverarbeitungen zu Stoffsystemen höchster Güte möglich sind.

20

Die anorganischen oxidischen Nanopartikel, wie Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Bariumtitanat oder (ITO, zinndotiertes Indiumoxid) werden beispielsweise durch Fällung erhalten und sind in Volumenprozenten von 1-60 % im Dispersionsmedium dauerhaft homogen verteilt angereichert.  
25 Unterschiedlichste Volumenprocente sind für unterschiedlichste Verarbeitungsschritte besonders vorteilhaft. So wird zur Herstellung einer Filtermembran ein höherer Volumenprozentsatz von z.B. 35-55 % benötigt und zur Veredelung von Lacken ein Volumenprozentsatz zwischen 1 % und 30 %. Unabhängig von den genannten Volumenprozentzahlen kann der hier  
30 angesprochene Fachmann den für seinen Anwendungsfall optimierten Volumenprozentsatz bestimmen, damit beispielsweise Füllstoffe in einem zu

ergänzenden Kunststoff zu den gewünschten neuen Eigenschaften des veredelten Kunststoffes führen.

5 Mit dem erfindungsgemäßen kolloidalen System können keramische Bauteile, Kunststoffe usw. veredelt werden, das kolloidale System kann als Füllstoff zur Wärmedämmung oder Schallisolierung eingesetzt werden oder es können Nano-

10 filtrationsmembranen hergestellt werden. Ferner lassen sich Gassensoren oder Hohlfasern aus dem erfindungsgemäßen System herstellen oder bestehende Gassensoren, Hohlfasern lassen sich ergänzen.

10

Ein kolloidales System keramischer Nanopartikel in einem Dispersionsmedium zeichnet sich dadurch aus, dass die im Dispersionsmedium dispergierten Nanopartikel mit 90 % und mehr Anteilen im Dispersionsmedium als unimodale Nanopartikel gleicher Teilchengröße verteilt sind, wobei sich die Teilchengrößen-

15 Streubreite von 50 %, bezogen auf Nanopartikel von 1 nm, auf 10 % bei Nanopartikel von 100 nm abnimmt und wobei die in der Oberfläche der Nanopartikel befindlichen Atome und/oder Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Nanopartikel im Dispersionsmedium valenzmäßig so weit mittels eines Oberflächenmodifikators abgesättigt sind, dass ein energetisches Gleichgewicht

20 der Nanopartikel im Dispersionsmedium vorliegt. Das vorgestellte kolloidale System zeichnet sich durch eine große Stabilität aus und hält die unimodalen/-monomodalen Nanopartikel homogen verteilt im Dispersionsmedium in der Schwebe.

### **Patentansprüche**

1. Kolloidales System keramischer Nanopartikel in einem Dispersions-  
medium, wobei die Nanopartikel im Teilchengrößenbereich von 1 nm bis  
100 nm im Dispersionsmedium dispergiert sind,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass 90 % oder mehr als 90 % der im Dispersionsmedium verteilten  
Nanopartikel eine übereinstimmende Teilchengröße aufweisen, wobei die  
Teilchengröße—Streubreite von 50 %, bezogen auf Nanopartikel von  
1 nm, auf 10 % bei Nanopartikel von 100 nm abnimmt und dass die in  
der Oberfläche der Nanopartikel befindlichen Atome und/oder Ionen in  
Abhängigkeit von der Konzentration der Nanopartikel im  
Dispersionsmedium valenzmäßig soweit mittels eines  
Oberflächenmodifikators abgesättigt sind, dass ein energetisches  
Gleichgewicht der Nanopartikel im Dispersionsmedium vorliegt.
2. Kolloidales System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem  
Dispersionsmedium als Oberflächenmodifikator eine anorganische Säure,  
wie HCl, und/oder ein Betadiketon, und/oder ein Isocyanat, und/oder eine  
organische Säure, wie  $C_2H_4O_2$ , und/oder Säurechloride, und/oder  
Säureester und/oder Silane, und/oder eine Polyoxycarbonsäure zugesetzt  
ist/sind.
3. Kolloidales System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Dispersionsmedium  $H_2O$ , Alkohol, Tetrahydrofuran und/oder ein  
halogenierter Kohlenwasserstoff und/oder eine verdünnte Säure und/oder  
eine verdünnte Lauge und/oder ein Kohlenwasserstoff und/oder ein  
aromatischer Kohlenwasserstoff ist.

- 5      **4.**      Kolloidales System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel, wie Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Bariumtitanat, ITO (zinndotiertes Indiumoxid) in Volumenprozenten von 1 % bis 60 % im Dispersionsmedium angereichert sind.
- 10      **5.**      Verwendung des kolloidalen Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Veredelungskomponente für keramische Bauteile, Kunststoffe usw., als Füllstoffe zur Wärmedämmung oder Schallisolierung usw.
- 15      **6.**      Verwendung des kolloidalen Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Gassensor oder als Bestandteil eines Gassensors.
- 20      **7.**      Verwendung des kolloidalen Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als keramische Hohlfaser oder als Bestandteil einer keramischen Hohlfaser.
- 25      **8.**      Verwendung des kolloidalen Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Nanofiltrationsmembran oder als Bestandteil einer Nanofiltrationsmembran.
- 30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/ 02/03237

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/622 B01D71/02 G01N27/00 D01F9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B B01D G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BURGARD D ET AL: "SYNTHESIS AND COLLOIDAL PROCESSING OF NANOCRYSTALLINE (Y2O3-STABILIZED) ZRO2 POWDERS BY A SURFACE FREE ENERGY CONTROLLED PROCESS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 432, 8 April 1996 (1996-04-08), pages 113-120, XP002066069 ISSN: 0272-9172</p> <p>Das ganze Dokument, insbesondere Abbildung 5</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/ 02/03237

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  BURGARD, D. ET AL: "Manufacture and  processing of nanoscale (stabilized) ZrO<sub>2</sub>  by a colloid-chemical process"  retrieved from STN  Database accession no. 128:131321  XP002236758  abstract  -&amp; WERKSTOFF- UND VERFAHRENSTECHNIK,  SYMPOSIUM 6, WERKSTOFFWOCHE '96,  STUTTGART, 1996 (1997), MEETING DATE 1996,  569-577. EDITOR(S): ZIEGLER, G. PUBLISHER:  DGM INFORMATIONSGESELLSCHAFT, OBERURSEL,  GERMANY. ,  XP002236756  das ganzes Dokument, insbesondere  Abbildung 4</p>	1-8
X	<p>GOEBBERT C ET AL: "Wet chemical  deposition of ATO and ITO coatings using  crystalline nanoparticles redispersable in  solutions"  THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A.  LAUSANNE, CH,  vol. 351, no. 1-2,  30 August 1999 (1999-08-30), pages 79-84,  XP004183070  ISSN: 0040-6090  das ganze Dokument, insbesondere Abbildung  5</p>	1-8
X	<p>DE 198 59 852 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH  ;BAYER AG (DE)) 29 June 2000 (2000-06-29)  example 1</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/03237

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  NONNINGER, RALPH ET AL: "Development of  new materials by chemical  nanotechnologies"  retrieved from STN  Database accession no. 132:268559  XP002236759  abstract  -&amp; WERKSTOFFWOCHE '98, BAND VIII:  SYMPOSIUM 10, POLYMERE; SYMPOSIUM 14,  SIMULATION POLYMERE, MUNICH, SEPT., 1998  (1999), MEETING DATE 1998, 187-192.  EDITOR(S): MICHAELI, WALTER. PUBLISHER:  WILEY-VCH VERLAG GMBH, WEINHEIM, GERMANY.,  XP002236757  das ganzes Dokument, insbesondere Tabelle  1</p>	1-8
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  GOEBBERT, C. ET AL: "Preparation of  conducting ultrafiltration membranes from  redispersible, nanoscaled, crystalline  SnO<sub>2</sub>:Sb particles"  retrieved from STN  Database accession no. 132:27153  XP002236760  abstract  -&amp; ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY  (FAENZA, ITALY) (1999), 16(CERAMICS:  GETTING INTO THE 2000'S, PT. D), 441-448 ,  XP009008706  the whole document</p>	1-8
A	<p>US 6 261 510 B1 (TERPSTRA RINSE ALLE ET  AL) 17 July 2001 (2001-07-17)  example 1</p>	7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/03237

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19859852	A	29-06-2000	DE 19859852 A1	29-06-2000
US 6261510	B1	17-07-2001	NL 1007456 C2	07-05-1999
			EP 0949960 A1	20-10-1999
			JP 2000509331 T	25-07-2000
			WO 9922852 A1	14-05-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 02/03237

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/622 B01D71/02 G01N27/00 D01F9/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B B01D G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>BURGARD D ET AL: "SYNTHESIS AND COLLOIDAL PROCESSING OF NANOCRYSTALLINE (Y2O3-STABILIZED) ZRO2 POWDERS BY A SURFACE FREE ENERGY CONTROLLED PROCESS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, Bd. 432, 8. April 1996 (1996-04-08), Seiten 113-120, XP002066069 ISSN: 0272-9172</p> <p>Das ganze Dokument, insbesondere Abbildung 5</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  BURGARD, D. ET AL: "Manufacture and  processing of nanoscale (stabilized) ZrO<sub>2</sub>  by a colloid-chemical process"  retrieved from STN  Database accession no. 128:131321  XP002236758  Zusammenfassung  -&amp; WERKSTOFF- UND VERFAHRENSTECHNIK,  SYMPOSIUM 6, WERKSTOFFWOCHE '96,  STUTTGART, 1996 (1997), MEETING DATE 1996,  569-577. EDITOR(S): ZIEGLER, G. PUBLISHER:  DGM INFORMATIONSGESELLSCHAFT, OBERURSEL,  GERMANY. ,  XP002236756  das ganze Dokument, insbesondere  Abbildung 4</p>	1-8
X	<p>GOEBBERT C ET AL: "Wet chemical  deposition of ATO and ITO coatings using  crystalline nanoparticles redispersable in  solutions"  THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A.  LAUSANNE, CH,  Bd. 351, Nr. 1-2,  30. August 1999 (1999-08-30), Seiten  79-84, XP004183070  ISSN: 0040-6090  das ganze Dokument, insbesondere Abbildung  5</p>	1-8
X	<p>DE 198 59 852 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH  ;BAYER AG (DE)) 29. Juni 2000 (2000-06-29)  Beispiel 1</p>	1-5

-/--

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  NONNINGER, RALPH ET AL: "Development of  new materials by chemical  nanotechnologies"  retrieved from STN  Database accession no. 132:268559  XP002236759  Zusammenfassung  -&amp; WERKSTOFFWOCHE '98, BAND VIII:  SYMPOSIUM 10, POLYMERE;SYMPOSIUM 14,  SIMULATION POLYMERE, MUNICH, SEPT., 1998  (1999), MEETING DATE 1998, 187-192.  EDITOR(S): MICHAELI, WALTER. PUBLISHER:  WILEY-VCH VERLAG GMBH, WEINHEIM, GERMANY.,  XP002236757  das ganzes Dokument, insbesondere Tabelle  1</p>	1-8
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  GOEBBERT, C. ET AL: "Preparation of  conducting ultrafiltration membranes from  redispersible, nanoscaled, crystalline  SnO<sub>2</sub>:Sb particles"  retrieved from STN  Database accession no. 132:27153  XP002236760  Zusammenfassung  -&amp; ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY  (FAENZA, ITALY) (1999), 16(CERAMICS:  GETTING INTO THE 2000'S, PT. D), 441-448 ,  XP009008706  das ganze Dokument</p>	1-8
A	<p>US 6 261 510 B1 (TERPSTRA RINSE ALLE ET  AL) 17. Juli 2001 (2001-07-17)  Beispiel 1</p>	7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/03237

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19859852	A	29-06-2000	DE	19859852 A1	29-06-2000
US 6261510	B1	17-07-2001	NL	1007456 C2	07-05-1999
			EP	0949960 A1	20-10-1999
			JP	2000509331 T	25-07-2000
			WO	9922852 A1	14-05-1999